

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
30. Juni 2005 (30.06.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/059535 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **G01N 27/406**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/053254

(22) Internationales Anmeldedatum:
3. Dezember 2004 (03.12.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 59 569.4 18. Dezember 2003 (18.12.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **ROBERT BOSCH GMBH** [DE/DE]; Postfach 30 02
20, 70442 Stuttgart (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WAHL, Thomas**
[DE/DE]; Maximilianstr. 40/42, 75172 Pforzheim

(DE). **DIEHL, Lothar** [DE/DE]; Panoramastr. 73/2,
70839 Gerlingen (DE). **RODEWALD, Stefan** [DE/DE];
Glemsstrasse 9, 71254 Ditzingen (DE). **BUCHHOLZ,
Frank** [DE/DE]; Uhlandstr. 14, 72654 Neckartenzlingen
(DE).

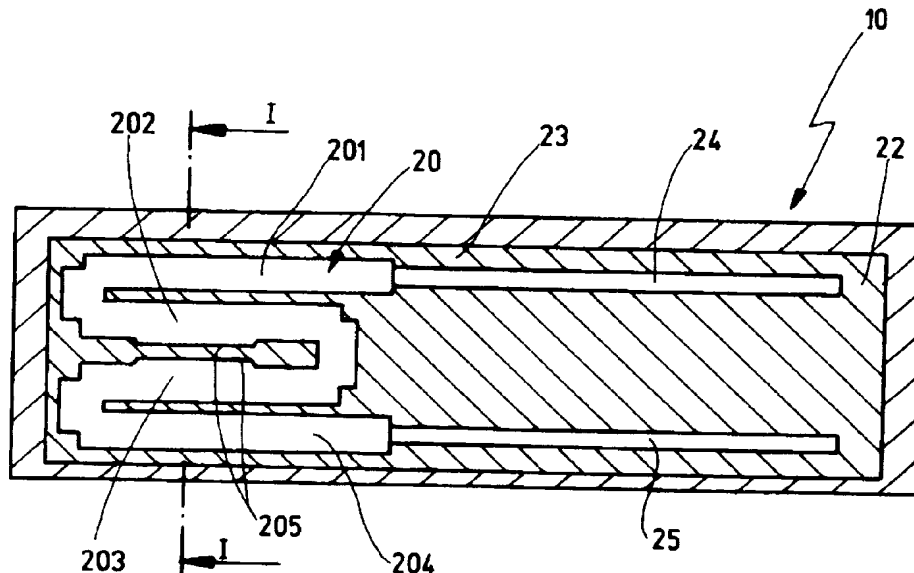
(74) Gemeinsamer Vertreter: **ROBERT BOSCH GMBH**;
Postfach 30 02 20, 70442 Stuttgart (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: CERAMIC LAMINATED COMPOSITE WITH A HEATABLE SOLID-ELECTROLYTE LAYER

(54) Bezeichnung: KERAMISCHER SCHICHTVERBUND MIT BEHEIZBARER FESTELEKTROLYTSCHICHT



(57) Abstract: The invention relates to a ceramic laminated composite having at least one solid-electrolyte layer (11), an electric resistance strip (20), which is embedded in an insulation while running in a, in particular, meandering manner, and two electric supply strips (24, 25) leading to the resistance strip (20). In order to reduce the risk of the formation of cracks in the insulation, the resistance strip (20) is made of a material having a specific ohmic resistance greater than that of the material of the supply strips (24, 25) and has, with a small strip thickness, a largest possible width.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2005/059535 A1



(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(57) **Zusammenfassung:** Es wird ein keramischer Schichtverbund angegeben, der mindestens eine Festelektrolytschicht (11), eine in eine Isolierung eingebettete, insbesondere mäanderrförmig verlaufende elektrische Widerstandsbahn (20) und zwei elektrische Zuleitungsbahnen (24, 25) zur Widerstandsbahn (20) aufweist. Zur Reduzierung der Gefahr von Rissbildungen in der Isolierung besteht die Widerstandsbahn (20) aus einem Material mit einem gegenüber dem Material der Zuleitungsbahnen (24, 25) grösseren spezifischen Ohmschen Widerstand und besitzt bei geringer Bahndicke eine grösstmögliche Breite.

5

10

KERAMISCHER SCHICHTVERBUND MIT BEHEIZBARER FESTELEKTROLYTSCHICHT

15

20 **Stand der Technik**

Die Erfindung geht aus von einem keramischen Schichtverbund nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

25 Ein solcher Schichtverbund wird als Heizeinrichtung in Sensorelementen für elektrochemische Messfühler, z.B. für Lambdasonden zur Messung der Sauerstoffkonzentration im-Abgas von Brennkraftmaschinen, oder als Temperaturfühler zur Bestimmung der Temperatur eines Mediums, insbesondere des Abgases von Brennkraftmaschinen, verwendet. Der Schichtaufbau wird beispielsweise durch Foliengießen,
30 Siebdrucken, Laminieren und Sintern erhalten.

Bei einem bekannten Sensorelement für eine Lambdasonde (DE 198 34 276 A1) sind insgesamt drei Festelektrolytschichten vorhanden, und die Widerstandsbahn mit ihren beiden Zuleitungsbahnen ist zwischen zwei Isolationsschichten eingebettet, die jeweils eine
35 Festelektrolytschicht bedecken, wobei rings um die beiden Isolationsschichten ein Dichtrahmen angebracht ist, der aus dem gleichen Material wie die Festelektrolytschichten besteht. Während die untere Festelektrolytschicht als Trägerschicht dient, auf der die untere Isolationsschicht aufliegt, ist in der die obere Isolationsschicht überdeckenden Festelektrolytschicht ein Referenzgaskanal ausgespart. Auf diese Festelektrolytschicht ist die
40 dritte Festelektrolytschicht aufgesetzt, die auf ihrer Oberseite eine von einer Schutzschicht

5 bedeckte, äußere Mess- oder Nernstelektrode und auf ihrer unteren Seite im Bereich des Referenzgaskanals eine innere Mess- oder Referenzelektrode trägt. Die Festelektrolytschichten enthalten im wesentlichen Zirkoniumoxid (ZrO_2) und die Isolationsschichten Aluminiumoxid (Al_2O_3). Nach Aufbringen der Schichten, z.B. im Siebdruckverfahren oder durch Laminieren von gegossenen Folien, wird das Sensorelement
10 bei einer Temperatur von z.B. 1300 – 1600° gesintert.

Infolge unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizienten der für die Festelektrolytschichten und die Isolationsschichten verwendeten Materialien entstehen, nachdem sich bei der Sinterung ein spannungsfreier Zustand eingestellt hat, beim Abkühlen des Sensorelements im
15 Innern der Isolationsschichten Druckspannungen. Auch die in den Isolationsschichten eingebettete Widerstandsbahn liegt frei in einem in den Isolationsschichten sich ausbildenden Isolationskanal ein, da der Wärmeausdehnungskoeffizient des Materials der Widerstandsbahn, ebenso wie der Wärmeausdehnungskoeffizient des Materials der Festelektrolytschichten, größer ist als der Wärmeausdehnungskoeffizient des Materials der Isolationsschichten. Der
20 bei Sintertemperatur herrschende spannungsfreie Zustand wird bei genügend langsamen Abkühlen auch noch bis zu einer weit unterhalb der Sintertemperatur liegenden Temperatur, der sog. Inversionstemperatur, beibehalten. Bei weiterer Abkühlung stellen sich dann die Druckspannungen ein. Wird im Betrieb des Sensorelements die Inversionstemperatur überschritten, so kehren sich die Spannungsverhältnisse um, und die Isolationsschichten
25 erfahren jetzt durch die sich stärker ausdehnenden Festelektrolytschicht und Widerstandsbahn eine Zugspannung. Durch diese Zugspannungen entstehen in den Isolationsschichten Risse, die sich quer zur Längsrichtung der Isolationsschichten ausbreiten und zur Zerstörung des Sensorelements führen, sobald sie die Isolationsschichten und Festelektrolytschichten durchtrennen und Abgas in den Referenzgaskanal eintritt. Aufgrund der niedrigen kritischen
30 Zugspannung des Materials der Isolationsschichten können schon kleine Zugspannungen rissauslösend wirken.

Um die Lebensdauer des Sensorelements zu erhöhen, werden bei dem bekannten Sensorelement dem aluminiumoxidhaltigen Material der Isolationsschichten vor dem Sintern
35 Porenbildner zugesetzt. Durch dieses gezielte Einbringen einer Porosität in das Material der Isolationsschichten wird die Elastizität der Isolationsschichten erhöht und damit die Druck- und Zugspannungen reduziert. Die Reduktion der Materialspannungen tritt aber im wesentlichen im Innern der Isolationsschichten auf und nimmt mit Annäherung an

- 5 Grenzflächen der Isolationsschichten ab, da hier eine offene Oberfläche vorliegt, in die die Risse gut eintreten können. Solche Grenzflächen treten insbesondere zur Widerstandsbahn hin auf, wo das Material der Isolationsschichten den von der Widerstandsbahn ausgefüllten Isolationskanal ausgeformt hat.
- 10 Bei einem bekannten Temperaturfühler zur Bestimmung der Temperatur eines Mediums, insbesondere des Abgases von Brennkraftmaschinen (DE 100 45 940 A1), weist der Schichtverbund eine Trägerschicht aus einem keramischen Oxidmaterial, z.B. yttriumstabilisiertem Zirkoniumoxid, zwei Isolationsschichten aus z.B. Aluminiumoxid, die zwischen sich die elektrische Widerstandsbahn mit zwei elektrischen Zuleitungsbahnen
- 15 einschließen und von den die eine auf der Trägerschicht aufgebracht ist, und eine die von der Trägerschicht abgekehrte andere Isolationsschicht bedeckende Abdeckschicht auf, die aus dem gleichen Material wie die Trägerschicht besteht. Die Widerstandsbahn ist mäanderförmig ausgeführt, während die beiden Zuleitungsbahnen parallel zueinander verlaufen. Die Widerstandsbahn, die den Messbereich des Temperaturfühlers bildet, weist einen größeren
- 20 elektrischen Widerstand auf als die beiden Zuleitungsbahnen. Dies wird erreicht durch eine Variation der Materialzusammensetzung in der Widerstandsbahn einerseits und in den Zuleitungsbahnen andererseits. Alle Bahnen sind aus Platinpasten hergestellt, die Platin und Aluminiumoxid sowie einen Binder enthalten. Durch unterschiedliche prozentuale Anteile von Platin und Aluminiumoxid wird der spezifische Ohmsche Widerstand des Material für
- 25 Widerstandsbahn und Zuleitungsbahn manipuliert. Widerstandsbahn und Zuleitungsbahnen werden durch Aufdrucken der Platinpaste auf die eine Isolationsschicht hergestellt.

Vorteile der Erfindung

- 30 Der erfindungsgemäße keramische Schichtverbund mit dem Merkmalen des Anspruchs 1 hat den Vorteil, dass durch die große Breite der Widerstandsbahn, deren Maximierung lediglich durch die Breite des Schichtverbunds begrenzt ist, die Neigung der Isolation zur Rissbildung deutlich reduziert wird. Dies ist zum einen dadurch bedingt, dass die breitere
- 35 Widerstandsbahn die Wärme über eine große Fläche an die Isolation abgibt und daher beim schnellen Aufheizen weniger überhitzt wird. Zum anderen führen bei der breiten Widerstandsbahn beim Siebdruck entstehende Fehlstellen weit weniger schnell zu Engstellen in der Widerstandsbahn als bei einer schmalen Widerstandsbahn. Dadurch treten keine oder

5 wesentlich weniger lokale Überhitzungen (Hot Spots) auf, die den eingangs beschriebenen Rissmechanismus auslösen. Wird beispielsweise die Breite der Widerstandsbahn größer als 500 µm gemacht, so beträgt die Relation zu den seitlichen Schwankungen des Siebdrucks, mit dem die Widerstandsbahn gedruckt wird, weniger als 5%. Dadurch werden Widerstandsschwankungen, die die Hot Spots auslösen, kleiner als 5%. Zudem mitteln sich
10 die beim Siebdruck aufgrund von Höhenschwankungen der Isolationsschicht entstehenden Schwankungen in der Bahndicke der Widerstandsbahn wegen der größeren Breite der Widerstandsbahn besser heraus, da das Verhältnis von Breite zu Querschnitt der Widerstandsbahn erfindungsgemäß recht groß ist, z.B. größer als 1/14 µm. Durch den unterschiedlich großen spezifischen Ohmschen Widerstand des für die Zuleitungsbahn
15 einerseits und die Widerstandsbahn andererseits verwendeten Materials, z.B. Platin oder Platinlegierungen mit unterschiedlich großen Anteilen von Aluminiumoxid oder Legierungsbestandteilen, wird das Widerstandsverhältnis zwischen Widerstandsbahn und Zuleitungsbahnen in Hinblick auf die Konzentration der Heizleistung in der Widerstandsbahn günstig gehalten.

20 Durch die in den weiten Ansprüchen aufgeführten Maßnahmen sind vorteilhafte Weiterbildungen und Verbesserungen des im Anspruch 1 angegebenen Schichtverbunds möglich.

25 Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung ist der spezifische Ohmsche Widerstand des Materials der Widerstandsbahn mindestens doppelt so groß gewählt wie der spezifische Ohmsche Widerstand des Materials der Zuleitungsbahnen. Dabei ist vorzugsweise der Temperaturkoeffizient des Materials der Widerstandsbahn kleiner als der Temperaturkoeffizient des Materials der Zuleitungsbahnen.

30 Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung ist die Breite der Widerstandsbahn größer als die einer Zuleitungsbahn, wobei vorzugsweise die Breite der Widerstandsbahn mindestens 50% größer ist als die Breite einer Zuleitungsbahn.

35 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht die Isolierung, in der die Widerstandsbahn eingebettet ist, aus einer auf der einen Festelektrolytschicht aufgetragenen ersten Isolierschicht, auf der zumindest die Widerstandsbahn aufgedruckt ist, und einer zumindest die Widerstandsbahn bedeckenden zweiten Isolierschicht. Vorzugsweise bedecken

- 5 die beiden Isolierschichten auch die Leiterbahnen. Die Isolierschichten sind vorzugsweise aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) hergestellt.

Zeichnung

10

Die Erfindung ist anhand von in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispielen in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert. Es zeigen:

- 15 Fig. 1 einen Querschnitt eines Sensorelements für eine $\lambda=1$ -Sonde längs der Linie I – I in Fig. 2,

Fig. 2 einen Längsschnitt des Sensorelements gemäß Linie II – II in Fig. 1,

- 20 Fig. 3 jeweils eine gleiche Darstellung wie in Fig. 2 und 4 gemäß weiterer Ausführungsbeispiele des Sensorelements.

25 Beschreibung der Ausführungsbeispiele

- Das in Fig. 1 im Querschnitt dargestellte Sensorelement für eine Sprung- oder $\lambda=1$ -Sonde zur Messung der Sauerstoffkonzentration im Abgas von Brennkraftmaschinen weist einen Schichtverbund 10 auf, dessen einzelne, aufeinanderliegende Schichten durch
- 30 Dichtschichtprozesse, wie Foliengießen und/oder durch Siebdruck hergestellt werden. Eine untere erste Festelektrolytschicht 11 dient als Träger für den Aufbau des Schichtverbunds 10, während eine obere zweite Festelektrolytschicht 12 auf ihrer Oberseite eine äußere Messelektrode oder Nernstelektrode 14 und auf ihrer Unterseite eine innere Messelektrode oder Referenzelektrode 15 trägt. Auf der ersten Festelektrolytschicht 11 ist ein elektrischer
- 35 Heizer 16 angeordnet, und zwischen elektrischem Heizer 16 und der zweiten Festelektrolytschicht 12 liegt eine dritte Festelektrolytschicht 13, in der im Bereich der Referenzelektrode 15 ein Referenzgaskanal 17 ausgespart ist, der mit einem Referenzgas, vorzugsweise Luft, in Verbindung steht. Die Nernstelektrode 14 ist von einer die Oberfläche

- 5 der zweiten Festelektrolytschicht 12 überziehenden, porösen Schutzschicht 18 abgedeckt. Alle Festelektrolytschichten 11 bis 13 sind aus yttriumstabilisiertem Zirkoniumoxid (ZrO_2) hergestellt.

- Der elektrische Heizer 16 umfasst eine in einer Isolierung eingebettete elektrische
- 10 Widerstandsbahn 20 und zwei Zuleitungsbahnen 24, 25 zu der Widerstandsbahn 20. Die Isolierung besteht aus einer unteren Isolationsschicht 21, die auf der ersten Festelektrolytschicht 11 aufliegt, und einer oberen Isolationsschicht 22, die an der dritten Festelektrolytschicht 13 anliegt. Die Isolationsschichten 21, 22 sind im wesentlichen aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) hergestellt und können noch Zusätze enthalten. Beide
- 15 Isolationsschichten 21, 22 sind jeweils auf der zugeordneten Festelektrolytschicht 11 bzw. 13 befestigt, z.B. durch einen Folienkleber oder durch Aufdrucken. Die beiden Isolationsschichten 21, 22 sind von einem Dichtrahmen 23 umgeben, der ebenso wie die Festelektrolytschichten 11 – 13 aus Zirkoniumoxid besteht. Wie aus der Schnittdarstellung gemäß Fig. 2 zu erkennen ist, ist die Widerstandsbahn 20 einstückig an den beiden parallel
- 20 zueinander verlaufenden Leiterbahnen 24, 25 angeschlossen, die ebenfalls in den beiden Isolationsschichten 21, 22 eingebettet sind. Jede Leiterbahn 24, 25 ist an ihrem von der elektrischen Widerstandsbahn 20 abgekehrten Ende durch die erste Festelektrolytschicht 11 hindurch auf eine auf die freie Oberfläche der ersten Festelektrolytschicht 11 aufgedruckte Kontaktfläche kontaktiert. Über die beiden Kontaktflächen ist die elektrische
- 25 Widerstandsbahn 20 an eine Stromquelle, z.B. an die Bordnetzspannung des Fahrzeugs, anschließbar. Die elektrische Widerstandsbahn 20 ist, ebenso wie die Leiterbahnen 24, 25 und die Kontaktflächen mit Durchkontaktierung, aus Platin oder einem Platincermet hergestellt. Nach Herstellung des Schichtverbunds 10 wird dieser bei einer Temperatur von ca. 1300 – 1600°C gesintert und anschließend abgekühlt.

- 30 Das Aluminiumoxid der Isolationsschichten 21, 22, das die Isolationsschichten 21, 22 umgebenden Zirkoniumoxid der Festelektrolytschichten 11, 13 und des Dichtrahmens 23 sowie das Platin der elektrischen Widerstandsbahn 20 weisen recht unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten auf, wobei die Wärmeausdehnungskoeffizienten des
- 35 Zirkoniumoxids und des Platins größer sind als der Wärmeausdehnungskoeffizient des Aluminiumoxids. Beim Sintern stellt sich ein spannungsfreier Zustand ein, der bei genügend langsamem Abkühlen auch noch bis zu einer bestimmten Temperatur unterhalb der Sintertemperatur vorliegt. Bei weiterem Abkühlen unter die sog. Inversionstemperatur

5 entstehen im Innern der Isolationsschichten 21, 22 Druckspannungen. Wird das Sensorelement im Betrieb schnell über die Inversionstemperatur hinaus erwärmt, kehren sich die Spannungsverhältnisse im Schichtverbund 10 um, so dass das Aluminiumoxid der Isolationsschichten 21, 22 jetzt vom Zirkoniumoxid und dem Platin einer Zugspannung unterworfen wird. Die maximale Zugspannungskomponente ist dabei entlang der

10 Längserstreckung des Schichtverbunds 10 am größten. Durch die Zugspannungen bilden sich im Aluminiumoxid Risse, die sich senkrecht zur größten Zugspannung, also in der Querebene des Schichtverbunds 10, ausbreiten und zur Zerstörung der Funktion des Sensorelements führen können.

15 Um die Gefahr der Rissauslösung zu minimieren sind folgende Maßnahmen getroffen:

In einem ersten Druckschritt werden die beiden Zuleitungsbahnen 24, 25 aus einem Material mit einem kleinen spezifischen Ohmschen Widerstand auf die Isolationsschicht 21 aufgedruckt. Hierfür wird eine Platinpaste mit einem Aluminiumoxid-Stützgerüst von z.B.

20 5% verwendet. Im zweiten Druckschritt wird die Widerstandsbahn 20 aus einem Material mit wesentlich größerem spezifischen Ohmschen Widerstand in Mäanderform auf die untere Isolationsschicht 21 aufgedruckt. Der spezifische Ohmsche Widerstand des Materials für die Widerstandsbahn 20 ist dabei mindestens doppelt so groß gewählt, wie der des Materials für die Zuleitungsbahnen 24, 25 und der Temperaturkoeffizient des Materials der

25 Widerstandsbahn 20 ist kleiner als der des Materials der Zuleitungsbahnen 24, 25. Auch hier wird eine Platinpaste verwendet, die jedoch ein Aluminium-Stützgerüst von z.B. 30% besitzt. Die Widerstandsbahn 20 erhält dabei eine recht große Breite, die bezogen auf die zur Verfügung stehende Breite der Isolationsschicht 21 größtmöglich gewählt wird. Die Breite der Widerstandsbahn 20 ist größer als die Breite der Zuleitungsbahnen 24, 25 und ist

30 mindestens 50% größer gewählt. Beispielhaft ist die Breite der Widerstandsbahn 20 560µm, vorzugsweise um die 1000 µm bemessen.

Im Ausführungsbeispiel der Fig. 2 ist die Widerstandsbahn 20 in drei Mäanderwindungen mit insgesamt vier parallelen Mäanderschenkeln 201 – 204 auf die untere Isolationsschicht 21

35 aufgedruckt. Die einander zugekehrten inneren Mäanderschenkel 202, 203 besitzen in ihrer Bahnbreite jeweils eine lokale Verbreiterung. Die Dicke, mit der die Widerstandsbahn 20 und die Zuleitungsbahnen 24, 25 aufgedruckt werden, ist vorzugsweise gleich und wird kleiner als 14 µm gewählt. Dabei ist die Minstdicke der Widerstandsbahn 20 aufgrund des

- 5 Zusammenhalts der Platinkörnern mit ca. 5 μm vorgegeben. Die maximale Breite der Widerstandsbahn 20 ist durch die Breite begrenzt, die von der unteren Isolationsschicht 21 vorgegeben ist, wobei noch zusätzlich Zwischenräume zwischen den Mäanderschenkeln 201 – 204 berücksichtigt werden müssen. Auch diese Zwischenräume werden minimiert.
- 10 Durch die extreme Breite der Widerstandsbahn 20 führen Fehlstellen in der Widerstandsbahn 20, die beim Drucken der Widerstandsbahn 20 entstehen, anders als bei schmalen Widerstandsbahnen nicht zu Engstellen, die infolge ihres größeren Widerstands lokale Überhitzungen bewirken und damit den vorstehend beschriebenen Rissmechanismus in den Isolationsschichten 21, 22 aus Aluminiumoxid auslösen. Auch ist durch die große Breite der
- 15 Widerstandsbahn 20 das Verhältnis von Breite zu Querschnitt recht groß, im genannten Ausführungsbeispiel größer 1/14 μm , so dass Schwankungen in der Dicke der Widerstandsbahn 20 aufgrund von Höhenschwankungen der unteren Isolationsschicht 21 sich wegen der großen Breite der Widerstandsbahn 20 weitgehend herausmitteln.
- 20 In dem Ausführungsbeispiel der Fig. 3 ist eine extrem breite Widerstandsbahn 20 auf die untere Isolationsschicht 21 aufgedruckt. In der Platinpaste für die Widerstandsbahn 20 sind extrem feine Platinkörner mit einem Korndurchmesser von 200 nm bis 1 μm verwendet. Ein solches feinkörniges Platin wird Nano-Platin genannt. Das Nano-Platin wird in einer geringgefüllten Paste mit einem Anteil von 50% eingesetzt, und nach der Entfernung des
- 25 Binders wird die extrem dünne Widerstandsbahn 20 mit einer Bahndicke kleiner als 5 μm erhalten.

Im Ausführungsbeispiel der Fig. 4 sind die drei Mäanderwindungen der Widerstandsbahn 20 mit den vier Mäanderschenkeln 201 – 204 als Netz gedruckt. Dadurch wird die Anzahl der

30 Kanten, die Streuungen des Siebdrucks unterworfen sind, wesentlich erhöht, und die Widerstandsschwankungen über den Verlauf der Widerstandsbahn 20 mitteln sich weitgehend heraus. Insgesamt entsteht eine Widerstandsbahn 20 mit über die Bahnlänge nahezu konstantem Widerstand, und örtliche Widerstandsschwankungen, die zu Hot Spots führen, sind eliminiert.

35 Der erfindungsgemäße Schichtverbund mit der in einer Isolierung eingebetteten elektrischen Widerstandsbahn 20 ist nicht nur als elektrischer Heizer für eine $\lambda=1$ -Sonde oder eine Breitband-Lambdasonde geeignet. Er kann auch als Temperaturfühler, z.B. zur Messung der

- 5 Temperatur des Abgases von Brennkraftmaschinen, eingesetzt werden. Ein solcher Temperaturfühler ist in der DE 100 45 940 A1 beschrieben. In diesem Fall wird auf die obere Isolationsschicht 22 noch eine Abdeckschicht aufgedruckt, die aus dem gleichen Material bestehen kann wie die erste Festelektrolytschicht 11. Alternativ kann auf diese Abdeckschicht verzichtet und die obere Isolationsschicht 22 gasdicht gesintert werden.
- 10 In einer Abwandlung des Schichtverbundes, bei dem die Widerstandsbahn 20 und die Zuleitungsbahnen 24, 25 aus Platin und die Festelektrolytschichten 11, 12 aus einem Zirkoniumoxid, in dem nur ein Bruchteil des Stroms im Platin fließt, bestehen, kann auf eine Einbettung der Zuleitungsbahnen 24, 25 in eine elektrische Isolierung verzichtet werden.
- 15

5

10

15

Ansprüche

1. **Keramischer Schichtverbund mit mindestens einer Festelektrolytschicht (11), mit einer elektrischen, insbesondere mäanderförmig verlaufenden Widerstandsbahn, die in einer Isolierung eingebettet ist, und mit zwei elektrischen Zuleitungsbahnen (24, 25) zur Widerstandsbahn (20), dadurch gekennzeichnet, dass die Widerstandsbahn (20) aus einem Material mit einem gegenüber dem Material der Zuleitungsbahnen (24, 25) größeren spezifischen Ohmschen Widerstand besteht und bei geringer Bahndicke eine größtmögliche Bahnbreite aufweist.**
2. **Schichtverbund nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der spezifische Ohmsche Widerstand des Materials der Widerstandsbahn (20) mindestens doppelt so groß ist wie der spezifische Ohmsche Widerstand des Materials der Zuleitungsbahnen (24, 25) ist.**
3. **Schichtverbund nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Temperaturkoeffizient des Materials der Widerstandsbahn (20) kleiner ist als der des Materials der Zuleitungsbahnen (24, 25).**
4. **Schichtverbund nach einem der Ansprüche 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Breite der Widerstandsbahn (20) größer ist als die Breite einer Zuleitungsbahn (24, 25).**

- 5 5. Schichtverbund nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Breite der Widerstandsbahn (20) mindestens 50% größer ist als die Breite einer Zuleitungsbahn (24, 25).
- 10 6. Schichtverbund nach einem der Ansprüche 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Breite der Widerstandsbahn (20) größer als 500 μm , vorzugsweise ca. 1000 μm , bemessen ist.
- 15 7. Schichtverbund nach einem der Ansprüche 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Bahndicke der Widerstandsbahn (20) kleiner als 14 μm ist.
- 20 8. Schichtverbund nach einem der Ansprüche 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Widerstandsbahn (20) aus einer hochohmigen Platinpaste besteht.
- 25 9. Schichtverbund nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die hochohmige Platinpaste ein Aluminiumoxid-Stützgerüst von ca. 30% aufweist.
- 30 10. Schichtverbund nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Bahndicke der Widerstandsbahn (20) mindestens ca. 5 μm beträgt.
- 35 11. Schichtverbund nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Platinpaste Nano-Platin enthält und die Bahndicke der Widerstandsbahn (20) kleiner 5 μm bemessen ist.
12. Schichtverbund nach einem der Ansprüche 1 - 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Widerstandsbahn (20) drei Mäanderwindungen mit insgesamt vier parallel zueinander verlaufenden Mäanderschenkeln (201 - 204) aufweist und dass die einander zugekehrten, innenliegenden Mäanderschenkel (202, 203) in ihrer Bahnbreite lokal verbreitert sind.
13. Schichtverbund nach einem der Ansprüche 1 - 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Zuleitungsbahnen (24, 25) aus einer niederohmigen Platinpaste bestehen.
14. Schichtverbund nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Platinpaste ein Aluminium-Stützgerüst von ca. 5% aufweist.

5

15. Schichtverbund nach einem der Ansprüche 1 – 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Bahndicke von Widerstandsbahn (20) und Zuleitungsbahnen (24, 25) gleich bemessen ist.

10

16. Schichtverbund nach einem der Ansprüche 1 – 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Isolierung aus einer auf die Festelektrolytschicht (11) aufgetragenen ersten Isolationsschicht (21), auf der die Widerstandsbahn (20) angeordnet ist, und einer die Widerstandsbahn (20) bedeckenden zweiten Isolationsschicht (22) besteht.

15

17. Schichtverbund nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Isolationsschicht (21) die Festelektrolytschicht (11) überzieht, die Widerstandsbahn (20) und die Zuleitungsbahnen (24, 25) auf der ersten Isolationsschicht (21) aufgedruckt sind und die zweite Isolationsschicht (22) die Widerstandsbahn (20) und die Zuleitungsbahnen (24, 25) bedeckt.

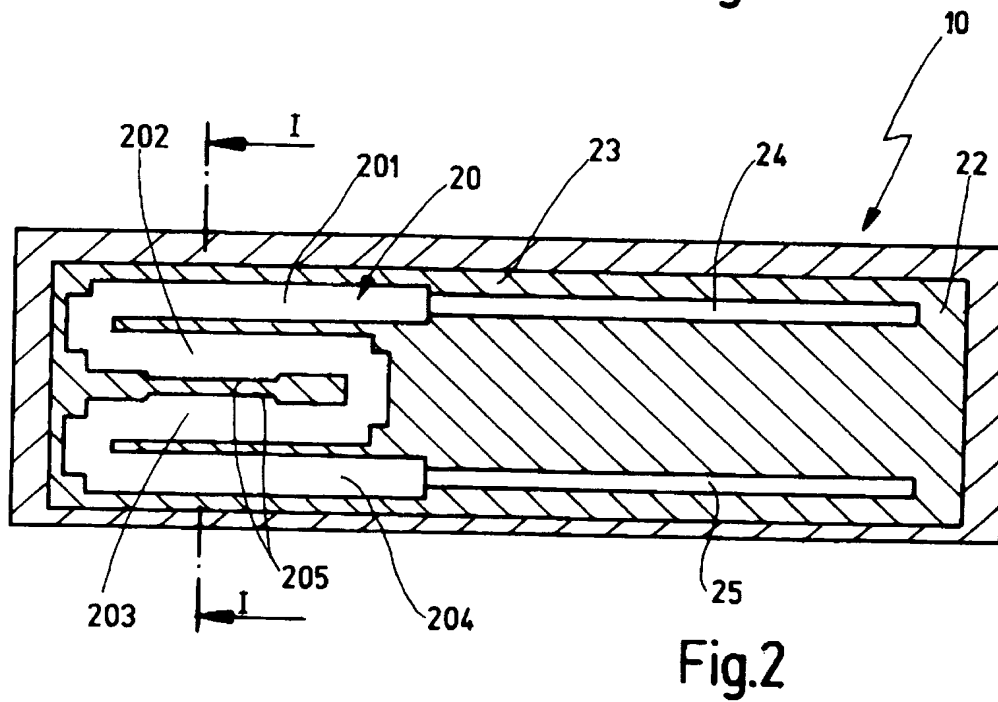
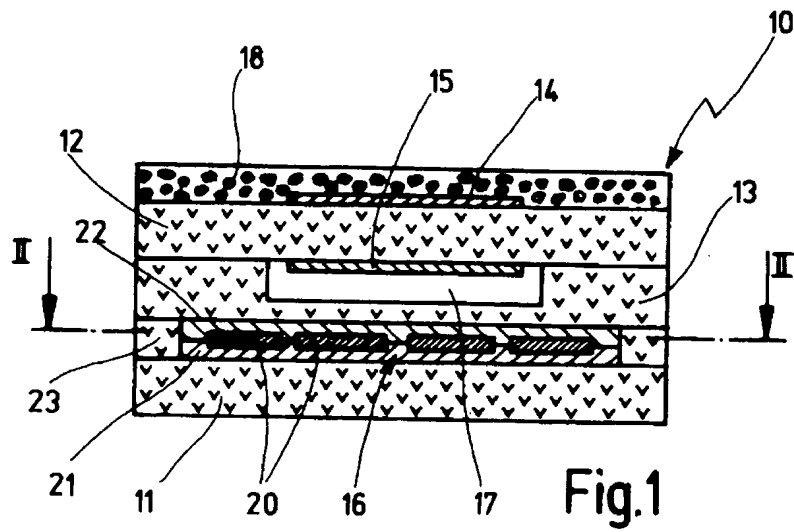
20

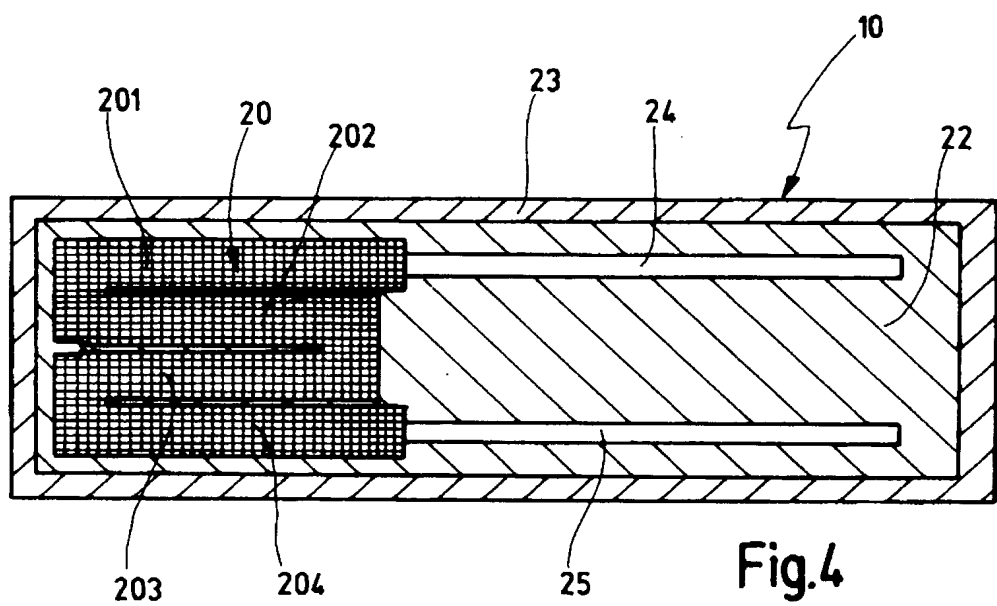
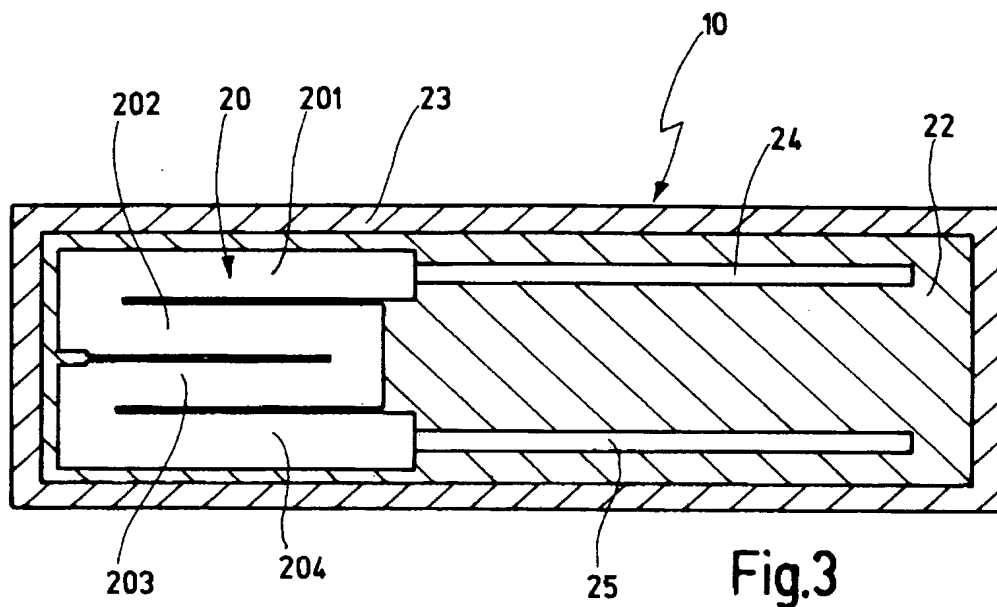
18. Schichtverbund nach einem der Ansprüche 1 – 17, gekennzeichnet durch seine Verwendung als elektrischer Heizer (16) bei einem Sensorelement zur Messung einer physikalischen Eigenschaft eines Gases, vorzugsweise zur Messung der Sauerstoffkonzentration im Abgas von Brennkraftmaschinen, indem das Sensorelement mit einer Festelektrolytschicht (11) an die von der Festelektrolytschicht (11) abgekehrte Seite der in der Isolierung eingebetteten Widerstandsbahn (20) angesetzt ist.

25

30

19. Schichtverbund nach einem der Ansprüche 1 – 17, gekennzeichnet durch seine Verwendung als Temperaturfühler zur Messung der Temperatur eines Mediums, insbesondere des Abgases von Brennkraftmaschinen.





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/053254

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 G01N27/406

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 720 018 A (GENERAL MOTORS CORPORATION) 3 July 1996 (1996-07-03)	1,2,6-19
Y	column 3, lines 12-34; figure 2	3
Y	DE 198 33 862 A1 (ROBERT BOSCH GMBH) 3 February 2000 (2000-02-03)	3
	column 2, lines 22-56; figure 1	
A	EP 0 343 533 A (GTE LABORATORIES INCORPORATED) 29 November 1989 (1989-11-29)	1-19
	column 6, line 32 - column 7, line 22; figures 2,3	
A	EP 0 709 670 A (GENERAL MOTORS CORPORATION) 1 May 1996 (1996-05-01)	1-19
	page 2, columns 10-42; figure	
	----- -/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 April 2005

Date of mailing of the international search report

03/05/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wilhelm, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/053254

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 39 07 312 A1 (NGK INSULATORS, LTD., NAGOYA, AICHI, JP) 21 September 1989 (1989-09-21) column 5, lines 52-64; figures -----	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/053254

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0720018	A	03-07-1996	EP 0720018 A1	03-07-1996
			JP 8241785 A	17-09-1996
DE 19833862	A1	03-02-2000	JP 2000058233 A	25-02-2000
			KR 2000011970 A	25-02-2000
			US 6153861 A	28-11-2000
EP 0343533	A	29-11-1989	US 4897174 A	30-01-1990
			US 4880519 A	14-11-1989
			CA 1302499 C	02-06-1992
			DE 68923734 D1	14-09-1995
			DE 68923734 T2	18-01-1996
			EP 0343533 A2	29-11-1989
			JP 2064446 A	05-03-1990
EP 0709670	A	01-05-1996	EP 0709670 A1	01-05-1996
			JP 8213154 A	20-08-1996
DE 3907312	A1	21-09-1989	JP 1231285 A	14-09-1989
			JP 2535372 B2	18-09-1996
			US 4883947 A	28-11-1989

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 G01N27/406

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

 Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 G01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 720 018 A (GENERAL MOTORS CORPORATION) 3. Juli 1996 (1996-07-03)	1,2,6-19
Y	Spalte 3, Zeilen 12-34; Abbildung 2	3
Y	DE 198 33 862 A1 (ROBERT BOSCH GMBH) 3. Februar 2000 (2000-02-03)	3
	Spalte 2, Zeilen 22-56; Abbildung 1	
A	EP 0 343 533 A (GTE LABORATORIES INCORPORATED) 29. November 1989 (1989-11-29)	1-19
	Spalte 6, Zeile 32 - Spalte 7, Zeile 22; Abbildungen 2,3	
A	EP 0 709 670 A (GENERAL MOTORS CORPORATION) 1. Mai 1996 (1996-05-01)	1-19
	Seite 2, Spalten 10-42; Abbildung	
	----- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. April 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

03/05/2005

 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Wilhelm, J

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 39 07 312 A1 (NGK INSULATORS, LTD., NAGOYA, AICHI, JP) 21. September 1989 (1989-09-21) Spalte 5, Zeilen 52-64; Abbildungen -----	1-19

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/053254

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0720018 A	03-07-1996	EP 0720018 A1 JP 8241785 A	03-07-1996 17-09-1996
DE 19833862 A1	03-02-2000	JP 2000058233 A KR 2000011970 A US 6153861 A	25-02-2000 25-02-2000 28-11-2000
EP 0343533 A	29-11-1989	US 4897174 A US 4880519 A CA 1302499 C DE 68923734 D1 DE 68923734 T2 EP 0343533 A2 JP 2064446 A	30-01-1990 14-11-1989 02-06-1992 14-09-1995 18-01-1996 29-11-1989 05-03-1990
EP 0709670 A	01-05-1996	EP 0709670 A1 JP 8213154 A	01-05-1996 20-08-1996
DE 3907312 A1	21-09-1989	JP 1231285 A JP 2535372 B2 US 4883947 A	14-09-1989 18-09-1996 28-11-1989